

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-323188

(43)Date of publication of application : 24.11.2000

(51)Int.CI.

H01M 10/54

(21)Application number : 11-171463

(71)Applicant : JEC SERVICE KK
TOYO SYSTEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1999

(72)Inventor : OZAWA AKIHISA
MASE SHUNZO

(54) ACTIVATION METHOD OF LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To extend the charge-discharge cycle life of a lead-acid battery by applying a charging pulse current having a quantity of electricity larger than a discharged quantity of electricity immediately after a discharging pulse current is carried.

SOLUTION: A current for charging and discharging is preferably in a pulse-like form. The pulse-like discharge current value of 0.1C or more is suitable, and the pulse width for discharging is preferably 0.0001–1 sec in order to reduce power loss due to the charge and discharge of the electrostatic capacity of an electric double layer on the interface between a negative electrode and an electrolyte. The pulse-like charge current value is desirably 1.5 times or more of the discharged quantity of electricity, and 0.2C or more, and the pulse width for charging is set in the wide range of 0.0001–10 sec because it is used for nucleus formation on the surface of a negative electrode active material as well as for the succeeding charge. It is desirable that a time required for dispersing sulfate ions produced by a charge reaction into the electrolyte is secured, and the pause period of the pulse is established in order to restrain temperature rise. The capacity of the battery is increased and the internal resistance thereof is reduced to enhance the rapid charge performance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-323188

(P2000-323188A)

(43)公開日 平成12年11月24日 (2000.11.24)

(51)IntCl' H 01 M 10/54

識別記号

F I
H 01 M 10/54

テマコード(参考)
5 H 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平11-171463

(22)出願日 平成11年5月15日 (1999.5.15)

(71)出願人 598080923

ジーイーシーサービス有限会社
愛知県一宮市千秋町浮野字陽受39

(71)出願人 595098011

東洋システム株式会社
福島県いわき市佐藤町東2丁目6番地の9

(72)発明者 小沢 昭弥

愛知県一宮市千秋町浮野字陽受39

(72)発明者 間瀬 俊三

愛知県海部郡飛島村大字飛島新田字元起之
郷435番地

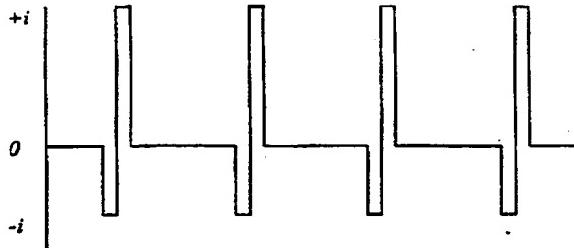
F ターム(参考) 5H031 AA01 EE01 EE03 HH00 HH01
RR07

(54)【発明の名称】 鉛電池の活性化法

(57)【要約】

【課題】劣化した鉛蓄電池の負極を、充電方法の改良により活性化し、且つその特性を長期間保持させる。

【解決手段】放電パルス電流を流した直後に、この放電した電気量よりも大きな電気量の充電パルス電流を印加することにより、負極活性物質の結晶を微細化し、電気容量と内部抵抗を新品と同程度に回復させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極に過酸化鉛、負極に金属鉛、電解液に希硫酸を用いる鉛蓄電池において、放電パルス電流を流した直後に、この放電した電気量よりも大きな電気量の充電パルス電流を印加することを特徴とする鉛蓄電池の活性化法。

【請求項2】 請求項1において、放電パルス電流の電流値が0.1C以上で、且つそのパルス幅が0.0001秒ないし1秒である鉛蓄電池の活性化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は鉛蓄電池の活性化法に関するものであり、特に長期間の使用により電気容量が低下した鉛蓄電池を殆ど初期の性能にまで回復させることができる活性化法に関する。

【0002】

【従来の技術】 鉛蓄電池は充放電を繰り返したり、長期間放置することにより、電極に硫酸鉛の結晶が成長する。この成長した硫酸鉛は充電により負極では金属鉛に還元されるが、その形状は元の硫酸鉛の結晶を引き継ぐので、やはり大きな結晶となり、表面積が小さいため、電池の内部抵抗は大きく、大電流の放電は不可能になる。また充放電の繰り返しに伴い成長した硫酸鉛の大きな結晶は、不活性となるため、電極活物質の量が減少し電池の容量が減少する。これらの対策として微小電流で長時間過充電し硫酸鉛を再び金属鉛にする方法があるが、この方法では結晶成長した硫酸鉛のごく一部しか金属鉛にならず、金属鉛の粒子径も大きく、効果に乏しいものであった。また電解液中に各種の添加物、例えば微粒のカーボン等を添加する方法があるが、微粒のカーボンは正極で酸化されやすく、比較的短時間で消滅してしまい、これに伴って効果も無くなるという欠点が有った。更に従来、鉛蓄電池の電極活物質成形体のバインダーとして加えたリグニンが電池特性を改良する効果が若干認められているが、その効果は僅かであり、また正極での電解酸化で生成した有機酸が導体を腐食する等の副作用が有り、有用性に乏しいものであった。また従来、制御回路を低価格にするととも、電流効率を高める手段として、鉛蓄電池をパルス電流で充電することが、しばしば用いられてきたが、鉛蓄電池の容量や内部抵抗を回復させる手段としてはあまり有効性が認められていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこれらの従来の方法にくらべ、遙に長寿命で、且つ簡便な鉛蓄電池の活性化法を見いだしたものである。本発明の第一の目的は鉛蓄電池の充放電サイクル寿命を延長させることにある。本発明の第二の目的は鉛蓄電池の容量を増大させることにある。本発明の第三の目的は鉛蓄電池の内部抵抗を減少せることにある。本発明の第四の目的は鉛蓄

2

電池の急速充電性能を向上させることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、正極に過酸化鉛、負極に金属鉛、電解液に希硫酸を用いる鉛蓄電池において、放電パルス電流を流した直後に、この放電した電気量よりも大きな電気量の充電パルス電流を印加することを特徴とする鉛蓄電池の活性化法である。

【0005】 本発明の原理について以下説明する。最初の短時間の放電により、負極の表面近傍の電解液中に

10 高濃度の鉛イオンを溶出させ、この鉛イオンが遠くに拡散しない間に、大電流の充電電流を流すと、高濃度の鉛イオンが急激に還元される結果、多数の鉛の結晶核が生成し、この多数の核によって細かな鉛、即ち活性の高い負極ができると見いだしたものである。また短時間の大電流の放電により生成した高濃度の鉛イオンは短時間であれば過飽和の状態で負極近傍の電解液中に留まることができるので、その過渡的な状態を利用して大電流で充電を行うことにより、容易に負極の活物質の微細化が可能となったものである。

20 【0006】 放電および充電の電流はパルス状であることが望ましく、パルス状の放電電流値は0.1C以上、より好ましくは0.5C以上が好適である。またパルス状の充電電流は放電電気量の1.5倍以上、より好ましくは3倍以上が好適である。充電パルスは大電流が望ましく、0.2C以上、より好ましくは1Cないし10C程度が好適である。図1ないし図3は本発明の方法における放電電流と充電電流のパルス波形の例であり、縦軸は電流値を示し、+iは充電電流、-iは放電電流である。横軸は時間を示す。充電パルスの形状は図1の様に放電パルスに対してより大きな電流を放電パルスと同じ時間流しても良く、図2の様に放電パルスに対してより長時間同じ大きさの電流を流しても良く、また図3の様に充電の電流値、時間共に放電パルスより大きくしても良い。更に放電パルスの電流値の方が充電パルスの電流値よりも大きくて、両者の値にそれぞれのパルス幅を掛けた電気量として、充電電気量の方が大きければ良い。放電のパルス幅は負極近傍の電解液中に溶出した鉛イオンが拡散により散逸するのを防ぐ目的で、できるだけ短時間であることが望ましいが、負極と電解液との界面の電気二重層の静電容量の充放電による電力損失を少なくする意味で、0.0001ないし1秒程度が望ましい。充電のパルス幅は負極活物質表面での核形成とその後の充電とを兼ねるため、これよりも広範囲の0.0001ないし10秒程度が望ましい。パルスの休止期間は熱放散の良好な電池では必ずしも必要では無く、矩形波状の連続波形でも良いが、一般には充電反応により生成する硫酸イオンが電解液中に拡散するに必要な時間を確保したり、温度上昇をおさえるために、適当な間隔を設けることが望ましい。またこのパルスの休止期間は必ずしも電流がゼロである必要は無く、比較的小さい直流の

30 様に放電パルスに対してより大きな電流を放電パルスと同じ時間流しても良く、図2の様に放電パルスに対してより長時間同じ大きさの電流を流しても良く、また図3の様に充電の電流値、時間共に放電パルスより大きくしても良い。更に放電パルスの電流値の方が充電パルスの電流値よりも大きくて、両者の値にそれぞれのパルス幅を掛けた電気量として、充電電気量の方が大きければ良い。放電のパルス幅は負極近傍の電解液中に溶出した鉛イオンが拡散により散逸するのを防ぐ目的で、できるだけ短時間であることが望ましいが、負極と電解液との界面の電気二重層の静電容量の充放電による電力損失を少なくする意味で、0.0001ないし1秒程度が望ましい。充電のパルス幅は負極活物質表面での核形成とその後の充電とを兼ねるため、これよりも広範囲の0.0001ないし10秒程度が望ましい。パルスの休止期間は熱放散の良好な電池では必ずしも必要では無く、矩形波状の連続波形でも良いが、一般には充電反応により生成する硫酸イオンが電解液中に拡散するに必要な時間を確保したり、温度上昇をおさえるために、適当な間隔を設けることが望ましい。またこのパルスの休止期間は必ず

40 しも電流がゼロである必要は無く、比較的小さい直流の

50

充電電流を流しても良い。また本発明の方法は、深い放電の後、充電を行う操作を数回繰り返すことにより、一層効果が大きい。

【0007】 本発明の方法で電気容量および内部抵抗が回復した鉛蓄電池は、負極の活物質の微構造が新品と同程度になるので、その効果が1年以上の長期間にわたり持続する。また内部抵抗が低くなる結果、充電時の電池の温度上昇が小さく、大電流による急速充電が可能になる。更に例えば従来2ないし3年で寿命を終わった自動車用の鉛蓄電池を、本発明の方法で活性化することにより、更に2ないし3年使用することが可能となり、その繰り返しにより、従来の3倍以上の期間の使用も可能となる。

【0008】

【実施例】 容量が初期値の30%以下に劣化し、内部抵抗が初期値の3倍に劣化した定格容量38AH、定格電圧12Vの自動車用鉛蓄電池を、放電パルス50アンペア、パルス幅0.02秒、充電パルス100アンペア、パルス幅0.05秒、繰り返し周期1秒で12時間充電した。この電池を放電電流5アンペアで端子電圧10ボルトになるまで連続放電した後、再び前記の充電条件で処理した。この結果、容量は新品の80%に回復し、内部抵抗も新品と同等になった。この電池の負極活物質の表面の走査型電子顕微鏡写真は、処理前の劣化した電池では図4に示す様に数マイクロメートルないし1*

* 0マイクロメートルの粗大な結晶の集合体である。これに対し、前記の本発明の処理を施した電池では図5に示す様に1マイクロメートル前後の極めて微細な結晶に変わっていることが観察された。

【0009】

【発明の効果】 以上の説明から明らかな通り、本発明の方法では、負極活物質の微構造を回復させることにより、鉛蓄電池の電気容量と内部抵抗を著しく回復させることができ、長期間にわたってその効果が持続し、更にその操作を繰り返すことにより電池の寿命を従来の数倍にも延長することが可能となったものであり、各種の自動車、無停電電源装置、商用電源の電力貯蔵用等の電池として好適な電池を提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のパルス波形の一例を示すグラフである。

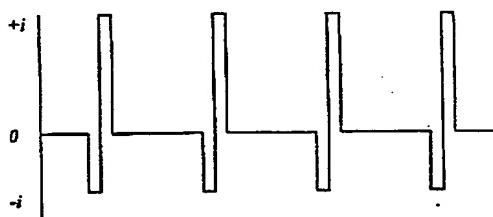
【図2】 本発明のパルス波形の他の一例を示すグラフである。

【図3】 本発明のパルス波形の他の一例を示すグラフである。

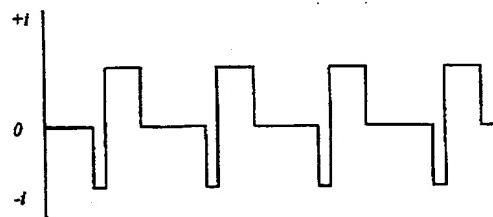
【図4】 従来の劣化した電池の負極活物質表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】 本発明の方法で処理した電池の負極活物質表面の走査型電子顕微鏡写真である。

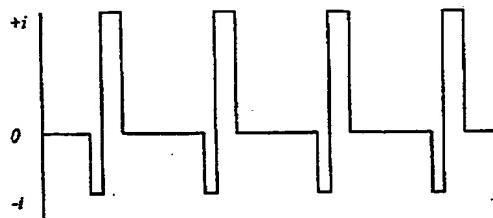
【図1】



【図2】



【図3】



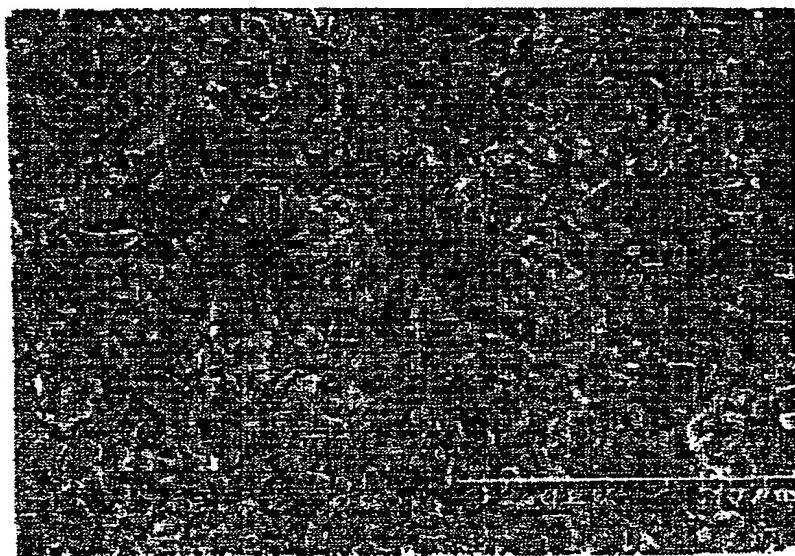
【図4】

図面代用写真



【図5】

図面代用写真



20 μm

BEST AVAILABLE COPY